

УДК 620.187.3

©1995

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН В УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ ГЕРМАНИИ

Р.К.Исламгалиев, Р.З.Валиев

Уфимский государственный авиационный технический университет,
450025, Уфа, Россия

(Поступила в Редакцию 24 января 1995 г.)

Методом просвечивающей электронной микроскопии изучены особенности дифракционного контраста на границах зерен (ГЗ) в ультрамелкозернистом германии. Показано, что в зависимости от дифракционных условий на наклонной ГЗ можно наблюдать как обычный полосчатый контраст, так и «диффузный» тип контраста. Анализ результатов проведен с привлечением динамической теории контраста. Обсуждается связь «диффузного» типа контраста с наличием упругих микронапряжений в образцах, полученных интенсивной пластической деформацией.

Ультрамелкозернистые (УМЗ) (нанокристаллические и субмикроркристаллические) материалы со средним размером зерна около 100 нм и менее благодаря большой протяженности границ зерен (ГЗ) имеют многие необычные физико-механические свойства, такие как изменения точек Кюри и Дебая, уменьшение намагниченности насыщения, повышенный на несколько порядков коэффициент диффузии, пониженную температуру сверхпластической деформации и т.д. [1,2]. Физическая природа этих эффектов напрямую связана с особенностями строения ГЗ, которые являются основным дефектом кристаллической структуры в УМЗ материалах. Вместе с тем особенности строения ГЗ в УМЗ материалах остаются неясными. На основе первых рентгеноструктурных исследований нанокристаллов предполагалось [3], что ГЗ имеют газоподобную структуру. Однако эта идея не нашла дальнейшего экспериментального подтверждения [4,5]. С другой стороны, были развиты представления о сильнонеравновесных ГЗ в УМЗ материалах [6,7], в соответствии с которыми границы имеют дальнедействующие поля упругих напряжений и повышенную энергию вследствие присутствия неупорядоченной сетки зернограницных дислокаций. Косвенным подтверждением этих представлений является наблюдение необычного «диффузного» дифракционного контраста на ГЗ в УМЗ материалах при их исследовании в просвечивающем электронном микроскопе [8,9]. Однако вследствие методических трудностей, связанных с очень

мелким зерном, не удалось изучить происхождение этого контраста [2,8]. Вместе с тем, как показали недавние исследования в УМЗ германии, приготовленном интенсивной пластической деформацией, «диффузный» тип контраста на ГЗ может наблюдаться и при размере зерна около 400 nm, когда удается получить необходимые дифракционные картины [10]. В настоящей работе предполагается провести изучение особенностей дифракционного контраста на ГЗ в УМЗ германии в зависимости от дифракционных условий и величины упругих микронапряжений в образцах, полученных интенсивной пластической деформацией.

1. Материал и методика исследований

В качестве материала для исследований был выбран германий, легированный сурьмой с удельным электросопротивлением $0.1 \Omega \cdot \text{см}$. Образцы подвергали интенсивной пластической деформации по методике, описанной в [11,12]. После деформационной обработки образцы представляли собой диски толщиной 0.4 mm и диаметром 8 mm. Для получения УМЗ структуры деформированные образцы подвергали рекристаллизационному отжигу при температуре 850°C в течение часа в вакууме $1.3 \cdot 10^{-2}$ Pa. Структуру образцов изучали в просвечивающем электронном микроскопе JEM-2000EX с ускоряющим напряжением 200 kV. Микроскоп оснащен боковым гониометром, позволяющим наклонять фольгу под углом $\pm 40^\circ$. Изучение дифракционного контраста на ГЗ проводили методами светлопольного изображения, микродифракции, темнопольного изображения с наклоном электронного пучка. Величину отклонения параметра s от точного брэгговского отражения вблизи рефлекса g определяли с использованием следов кикучи-линий [13]. Интенсивность электронного пучка, прошедшего через фольгу, а также толщину наклонной ГЗ рассчитывали в рамках динамической теории контраста.

2. Результаты

Структура германия, подвергнутого воздействию интенсивной пластической деформации с последующим рекристаллизационным отжигом при 850°C в течение часа, при наблюдении в просвечивающем электронном микроскопе представляется в виде равноосной нанокристаллической структуры со средним размером зерен $0.1 \mu\text{m}$ (рис. 1). Внутри небольшого количества зерен (5–10% всех зерен) наблюдаются многочисленные двойники отжига в виде чередующегося темно-светлого контраста с прямыми толщинными контурами экстинкции. На рис. 1 представлены также зерна, имеющие на границе контраст в виде размытых уширенных темно-белых полос неоднородной ширины, что типично для «диффузного» контраста. Рис. 2 иллюстрирует такого рода контраст на примере зерна, имеющего размер около 400 nm. Исследования дифракционной картины, снятой с площади $0.36 \mu\text{m}^2$, свидетельствуют о том, что на ней наблюдается один сильный рефлекс 220; остальные рефлексы имеют значительно меньшую интенсивность, т.е. дифракционные условия для светлопольного изображения на рис. 2 приближены к двухлучевым, когда изображение формируется одним прошедшим и одним дифрагированным лучом. Рис. 3 иллюстрирует темнопольное изображение этого зерна в рефлексе 220. Изображение получено в режиме dark field путем наклона электронного пучка таким



Рис. 1. Микрофотография структуры германия, подвергнутого интенсивной пластической деформации и отжигу при температуре 850 °С.

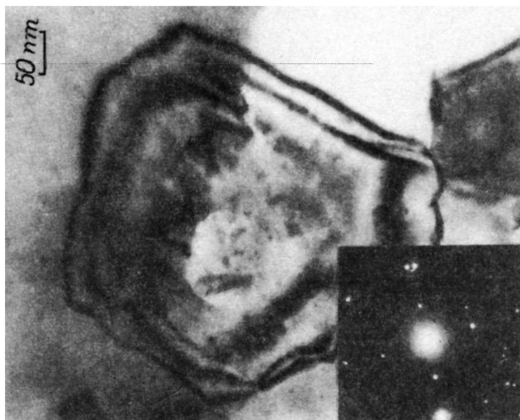


Рис. 2. Светлопольное изображение «диффузного» контраста на ГЗ.

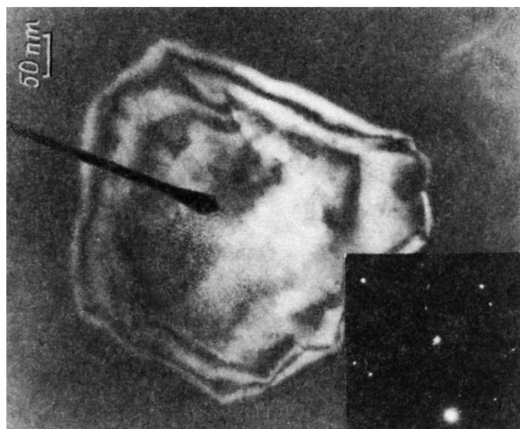


Рис. 3. Темнопольное изображение «диффузного» контраста на ГЗ. Стрелка справа указывает место, в котором рассчитана толщина зерна.

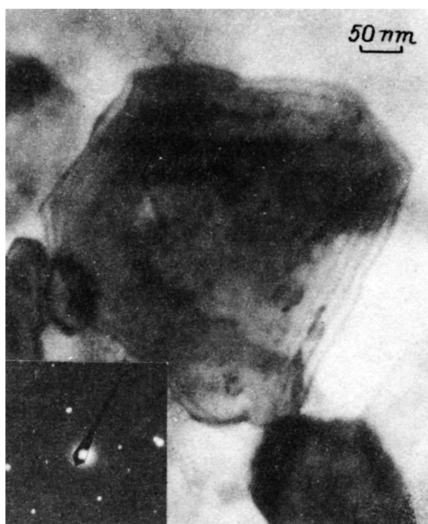


Рис. 4. Светлопольное изображение полосчатого контраста на ГЗ.



Рис. 5. Темнопольное изображение полосчатого контраста на ГЗ.

Стрелка справа указывает место, в котором рассчитана толщина зерна.

образом, чтобы след электронного пучка был перемещен в положение рефлекса 220, ответственного за формирование соответствующего светлопольного изображения на рис. 2. При этом на место, занимаемое ранее электронным пучком на микродифракционной картине, перемещается противолежащий рефлекс (-220), на который выдвинута апертурная диафрагма. В данном случае апертурная диафрагма пропускала на люминесцентный экран электронный луч, дифрагированный только от одного семейства плоскостей (-220). Темнопольное изображение на рис. 3 реализовано без изменения угла наклона гониометра в дифракционных условиях, близких к тем, при которых получено соответствующее изображение на рис. 2. Сопоставление рис. 2 и 3 показывает, что темнопольное и светлопольное изображения контраста на ГЗ являются взаимно дополнительными.

Для сравнения то же зерно снято в других дифракционных условиях, после изменения угла наклона гониометра на 4° . В этом случае (рис. 4) на светлопольном изображении ГЗ наблюдается полосчатый контраст в виде пяти чередующихся темно-светлых полос. Изучение микродифракционной картины показывает присутствие на ней нескольких рефлексов примерно одинаковой интенсивности, т.е. в этом случае на светлопольном изображении реализован многолучевой случай, когда изображение сформировано в результате прохождения через фольгу одного прошедшего и нескольких дифрагированных пучков. На рис. 5 представлено темнопольное изображение зерна, полученное в режиме dark field в том же рефлексе 220 без изменения угла наклона гониометра по отношению к светлопольному изображению на рис. 4. Здесь темнопольное и светлопольное изображения полосчатого контраста на ГЗ также являются взаимно дополнительными. Исследование дифракционной картины показало, что на рис. 5 наблюдаются слабовыраженные кикучи-линии. При этом темная кикучи-линия проходит через середину следа электронного пучка, а светлая — через центр рефлекса -440 .

3. Обсуждение

Выше показано, что в зависимости от дифракционных условий на изображении наклонной ГЗ количество полос и вид контуров экстинкции меняются. При этом на рис. 2, 3 видны два контура экстинкции, которые типичны для «диффузного» контраста. Для понимания природы этого контраста важно проверить выполнимость формул динамической теории контраста применительно к этому случаю или установить, что этот контраст имеет специфическую природу. Согласно динамической теории контраста [13], которая учитывает многократное рассеяние электронных волн в кристалле, если некоторое семейство плоскостей находится в брэгговских условиях отражения, то чередующиеся темно-светлые полосы, которые возникают на изображении наклонной ГЗ, являются контурами одинаковой толщины. Их количество и интенсивность в динамической теории контраста определяются выражениями [13]

$$t = N\xi (1 + s^2\xi^2)^{-1/2}, \quad (1)$$

$$I = \frac{1}{1 + s^2\xi^2} \sin^2 \frac{\pi t (1 + s^2\xi^2)^{1/2}}{\xi}, \quad (2)$$

где t — толщина кристалла, ξ — экстинкционная длина, s — величина отклонения отражающей плоскости от брэгговского положения.

На темнопольных изображениях светлые полосы появляются при N , равном $1/2, 3/2, 5/2$ и т.д., темные полосы появляются при N , равном $1, 2, 3$ и т.д.

Для применения этих формул необходимо знать величину параметра отклонения s , расчет которой удобно провести, используя положение кичуци-линий на картине микродифракции (рис. 5). Известно, что если темная кичуци-линия проходит через след электронного пучка, а светлая — через рефлекс hkl , то расстояние между этими линиями равно радиус-вектору рефлекса r_{hkl} [14]. На рис. 6 приведена схема, иллюстрирующая способ нахождения параметра отклонения s от точных брэгговских условий в рефлексе 220. Здесь отметим, что при данной геометрии съемки темнопольного изображения рефлекс $-g$ возникает от тех же самых атомных плоскостей в кристалле и под тем же брэгговским углом, что и рефлекс g , но только по другую сторону от этих плоскостей [14]. На рис. 6 величина параметра отклонения s равна величине отрезка CE , величины $AB = AE = AD$ равны величине волнового вектора $k = 1/\lambda$, величина BC равна величине радиус-вектора рефлекса $g_{220} = 1/d$, где d_{220} — соответствующее межплоскостное расстояние. Из рис. 6 следует, что $CE = AE - AC$ и $AC = AB \cos \theta$. Тогда

$$s = \frac{1}{\lambda}(1 - \cos \theta). \quad (3)$$

Для малых θ величина $\cos \theta = 1 - \theta^2/2$; с другой стороны, $\theta = BC/AB = \lambda/d_{220}$. Используя выражение (3), для величины параметра отклонения s имеем

$$s = \frac{\lambda}{2d_{220}^2}. \quad (4)$$

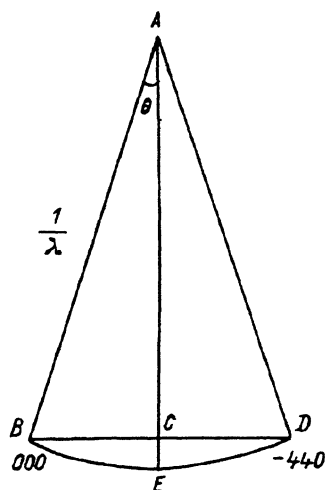


Рис. 6. Сечение сферы Эвальда, проходящей через узлы обратной решетки (000) и (-440).

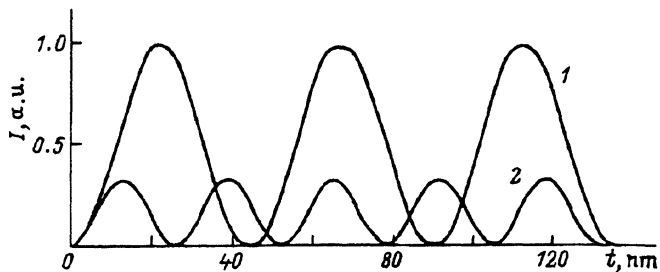


Рис. 7. Зависимость интенсивности контуров от толщины наклонной ГЗ при различных параметрах отклонения s .
 s (nm): 1 — 0, 2 — 0.031.

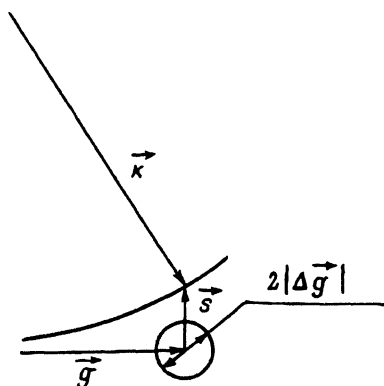


Рис. 8. Схема, иллюстрирующая разброс радиус-вектора рефлекса вокруг его среднего положения.

При ускоряющем напряжении 200 кВ длина волны электронов $\lambda = 0.025 \text{ \AA}$, для рефлекса 220 в Ge межплоскостное расстояние $d_{220} = 2.000 \text{ \AA}$ [15]. Подставляя значения λ и d_{220} в (4), имеем для величины параметра отклонения $s = 0.031 \text{ nm}^{-1}$. Теперь рассчитаем толщину наклонной ГЗ в точке, указанной стрелкой (рис. 5). Четвертая светлая полоса на темнопольном изображении наклонной ГЗ возникает при $N = 7/2$ [14]. Для рефлекса 220 в Ge экстинкционная длина $\xi = 45.2$ [13]. Подставляя величины s , ξ , N , в (1), имеем для толщины наклонной ГЗ в точке, указанной стрелкой, $t = 92 \text{ nm}$. На рис. 7 представлена рассчитанная по формуле (2) зависимость интенсивности темнопольного изображения наклонной ГЗ от толщины зерна.

Теперь проанализируем «диффузный» контраст на ГЗ в темнопольном изображении (рис. 3), где он представлен в виде двух уширенных полос с темной полосой между ними. Поскольку это изображение получено после поворота бокового гониометра на малый угол (4°) и видимая геометрическая форма зерна в плоскости изображения практически не изменилась, то можно принять, что толщина фольги на рис. 3 в точке, указанной стрелкой (она соответствует точке, указанной стрелкой на рис. 5), не изменилась и осталась примерно равной 92 нм. Анализ формулы (1) показывает, что с уменьшением величины параметра s количество полос должно уменьшаться и их минимальное количество

на изображении наклонной ГЗ появляется при $s = 0$. Зависимость интенсивности от толщины наклонной ГЗ при $\xi = 45.2 \text{ nm}$ и $s = 0$ (рис. 7) показывает, что максимальная расчетная толщина, при которой может появиться вторая светлая полоса на темнопольном изображении наклонной ГЗ, составляет 68 nm (она соответствует второму максимуму на рис. 7). В то время как на микрофотографии (рис. 3) вторая светлая полоса расположена таким образом, что в точке, указанной стрелкой, толщина наклонной ГЗ составляет 92 nm , как это было вычислено выше. Значит, применение известной формулы (2) динамической теории контраста для расчета зависимости интенсивности изображения от толщины наклонной ГЗ для случая «диффузного» контраста дает для расчетной толщины наклонной ГЗ величину на 26% меньше значения, определенного из изображения обычного полосчатого контраста на наклонной границе того же зерна. Другими словами, динамическая теория контраста не дает достаточно полного объяснения природе происхождения «диффузного» контраста. Известное в литературе [13,14] явление аномальной адсорбции электронных волн, связанное с энергетическими потерями электронов при их неупругом рассеянии, обычно не приводит к существенному изменению в положении максимумов и минимумов интенсивности толщинных контуров экстинкции, а только объясняет быстрое уменьшение интенсивности контуров экстинкции с ростом толщины наклонной ГЗ.

С другой стороны, в образцах Ge, полученных интенсивной пластической деформацией, существуют значительные микронапряжения кристаллической решетки [10]. Величина микронапряжений обычно характеризуется величиной $d + \Delta d$, где Δd — интервал, в котором лежат межплоскостные расстояния вокруг среднего значения d . Это означает, что в обратном пространстве существует соответствующий разброс радиус-векторов Δg вокруг среднего значения g . Схематически это можно изобразить в виде сферы радиусом Δg вокруг точки g в обратном пространстве (рис. 8). В этой модели параметр отклонения s будет суммироваться из «истинного» параметра отклонения s_0 , отсчитываемого от сферы радиусом Δg , и величины Δg . Поскольку при прохождении сферы Эвальда через сферу радиусом Δg будет происходить дополнительное рассеяние электронных волн на неоднородных искажениях кристаллической решетки, то это рассеяние будет приводить к затуханию электронных волн. Эффекты затухания в феноменологической теории обычно учитываются введением комплексных величин. Значит, в представленной модели параметр отклонения s можно записать в виде

$$s = s_0 + i\Delta g, \quad (5)$$

где s_0 — параметр отклонения, отсчитываемый от сферы радиусом Δg , Δg — радиус сферы, характеризующей разброс радиус-векторов вокруг среднего значения g .

Рассмотрим связь величины g с величиной $\epsilon = \Delta d/d$, характеризующей упругие микронапряжения решетки. Пусть величине d в прямом пространстве соответствует величина g в обратном пространстве, т.е. $g = 1/d$. Тогда интервалы $g + \Delta g$, в которых лежат радиус-векторы вокруг среднего значения g , выражаются следующим образом:

$$g + \Delta g = \frac{1}{d - \Delta d}, \quad (6)$$

$$g - \Delta g = \frac{1}{d - \Delta d}. \quad (7)$$

Вычитая из (6) выражение (7) и учитывая, что $\varepsilon = \Delta d/d$, имеем

$$\Delta g = -\frac{\varepsilon}{d}. \quad (8)$$

Таким образом, с учетом (5) и (8) выражение для зависимости интенсивности I от толщины фольги примет вид

$$I = \frac{1}{1 + (s_0 - i\varepsilon/d)^2 \xi^2} \sin^2 \frac{\pi t [1 + (s_0 - i\varepsilon/d)^2 \xi^2]^{1/2}}{\xi}. \quad (9)$$

При прохождении сферы Эвальда через сферу радиусом Δg (т.е. при нахождении параметра отклонения s внутри сферы радиусом Δg) величина $s_0 = 0$ и выражение (9) запишется следующим образом:

$$I = \frac{1}{1 - \varepsilon^2 \xi^2 / d^2} \sin^2 \frac{\pi t (1 - \varepsilon^2 \xi^2 / d^2)}{\xi}. \quad (10)$$

Анализ формулы (10) применительно к «диффузному» контрасту на рис. 3 показывает, что второй максимум, принадлежащий второй светлой полосе, показанной стрелкой на рис. 3, соответствует толщине фольги 92 nm в случае, когда величина $\varepsilon/d = 0.015 \text{ nm}^{-1}$. Межплоскостное расстояние d для рефлекса 220 в Ge равно 2.000 Å. Отсюда для величины упругих микронапряжений решетки на анализируемой границе зерна имеем $\varepsilon = 0.003$. Полученная в рамках представленной модели величина ε сравнима с величинами, получаемыми методами рентгеновского анализа в сильнодеформированных образцах в материалах со структурой типа алмаза. Например, использование метода Вильямсона-Холла для анализа форм пика на рентгеновских дифрактограммах образца Ge, подвергнутого интенсивной пластической деформации и отожженного при температуре 400 °C в течение часа, дало для среднего значения упругих микронапряжений величину $\varepsilon = 0.0097$ [10]. Здесь нужно учесть, что рентгеновские методы дают информацию об интегральных характеристиках образца, в котором могут встречаться как более напряженные, так и менее напряженные области. Дальнейшее развитие этого подхода может дать возможность оценивать величину упругих микронапряжений в локально выбранном участке фольги для отдельно взятого семейства отражающих плоскостей.

Формулу (10) можно использовать для исследования связи между d , ξ , ε и минимальной толщиной наклонной ГЗ, при которой появляется дифракционный контраст на ГЗ. Появление первой полосы возможно при условии $N = 1/2$; следовательно, минимальная толщина наклонной ГЗ, при которой появляется изображение дифракционного контраста, составляет

$$t_0 = \frac{\varepsilon}{2(1 - \varepsilon^2 \xi^2 / d^2)}. \quad (11)$$

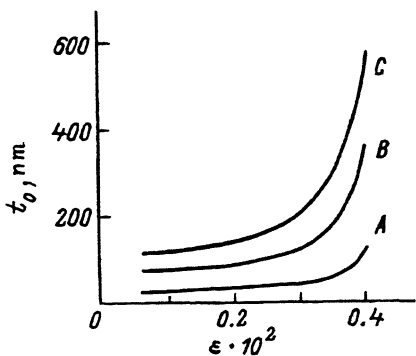


Рис. 9. Зависимость минимальной толщины наклонной ГЗ, необходимой для появления дифракционного контраста на наклонной ГЗ для отражения 220 в Ge от величины упругих микронапряжений.

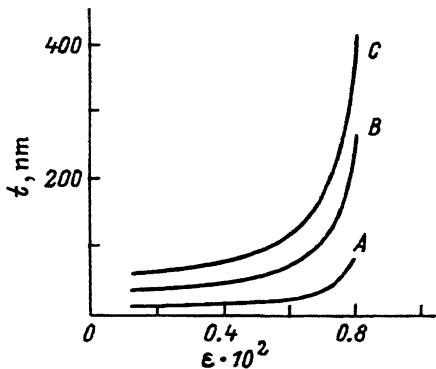


Рис. 10. Зависимость минимальной толщины наклонной ГЗ, необходимой для появления дифракционного контраста на наклонной ГЗ для отражения 111 в Cu от величины упругих микронапряжений.

Это выражение примечательно тем, что для равноосных зерен оно дает возможность оценить минимальный размер зерна, при котором появляется изображение дифракционного контраста на наклонной ГЗ в присутствии упругих микронапряжений кристаллической решетки. Оно будет равно величине t_0 в (11).

На рис. 9 представлена рассчитанная по формуле (11) для отражения 220 зависимость t_0 от ϵ . На ней ниже кривой A расположена область совместных значений t_0 и ϵ , для которых будет отсутствовать дифракционный контраст на ГЗ. Из рис. 9 следует, что в отсутствие упругих напряжений изображение дифракционного контраста на наклонной ГЗ будет отсутствовать при размере зерна менее 23 nm. В то время как в присутствии упругих микронапряжений кристаллической решетки дифракционный контраст на наклонной ГЗ появится при более высоких значениях среднего размера зерна. Например, при величине ϵ , равной 0.004, для отражения 220 минимальный размер зерна, при котором может наблюдаться дифракционный контраст на наклонной ГЗ, составляет 124 nm.

Аналогичные зависимости можно построить для других материалов. Например, на рис. 10 представлена подобная зависимость для отражения 111 для меди.

На рис. 9, 10 построены также кривые, ограничивающие область совместных значений t_0 и ϵ для появления изображения дифракционного контраста на наклонной ГЗ в присутствии упругих микронапряжений в виде двух (кривые B) и трех полос (кривые C). Анализ этих кривых показывает, что в равноосных зернах появление обычного полосчатого контраста на наклонной ГЗ в виде трех полос можно ожидать для отражения 220 в Ge, начиная с минимального размера зерна $t_0 = 115$ nm, для отражения 111 в Cu при $t_0 = 60$ nm. Причем увеличение упругих микронапряжений будет приводить к повышению порога t_0 . Например, для указанных отражений при величине $\epsilon = 0.003$ в Ge $t_0 = 370$ nm, а при величине $\epsilon = 0.006$ в Cu $t_0 = 120$ nm.

Здесь следует подчеркнуть, что приведенная модель справедлива в случае, когда сфера Эвальда проходит через сферу радиусом Δg

(рис. 8), которая характеризует разброс радиус-векторов рефлекса g и появляется вследствие наличия упругих микронапряжений кристаллической решетки. При отклонении сферы Эвальда из этого положения, т.е. с увеличением параметра отклонения s и выходом его за пределы сферы радиусом Δg , справедлива обычная теория динамического контраста, объясняющая, например, появление обычного полосчатого контраста на рис. 4, 5. Но при этом следует учесть, что при больших значениях параметра отклонения s , согласно (2), интенсивность контуров экстинкции уменьшается. Косвенным подтверждением влияния неоднородных упругих напряжений на формирование дифракционного контраста на ГЗ в УМЗ материалах является наблюдение с помощью просвечивающего электронного микроскопа аналогичных особенностей дифракционного контраста в мелких частицах [16].

Таким образом, в настоящей работе показано, что на одном и том же зерне в темнопольных изображениях наблюдаются как толщинные контуры экстинкции в виде полосчатого контраста на наклонной ГЗ, так и «диффузный» контраст в виде уширенных двух светлых полос с темной полосой между ними. Для толщинных контуров экстинкции в рамках динамической теории контраста установлены дифракционные условия их появления и толщина наклонной ГЗ. В то же время наблюдаемый «диффузный» контраст не является изображением обычных толщинных контуров экстинкции и обусловлен наличием упругих микронапряжений кристаллической решетки, вызывающим дополнительное рассеяние электронов на ГЗ. В работе представлена модель, описывающая влияние упругих микронапряжений на формирование дифракционного контраста на наклонной ГЗ в УМЗ материалах и объясняющая причину появления «диффузного» контраста.

Данная работа выполнена благодаря частичной поддержке Международного научного фонда (гранты РК5000 и РК1000).

Список литературы

- [1] Birringer R., Gleiter H. In Encyclopedia of Mater. Sci. and Eng. Oxford (1988). V. 1. P. 3339.
- [2] Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R. Mater. Sci. Eng. A168, 141 (1993).
- [3] Gleiter H. Progr. Mater. Sci. 33, 223 (1989).
- [4] Wunderlic W., Isida Y., Mauer R. Scr. Metall. Mater. 24, 403 (1990).
- [5] Tomas G.J., Siegel R.W., Eastman J.A. Scr. Metall. Mater. 24, 201 (1990).
- [6] Valiev R.Z. Proc. NATO ASI. Dordrecht-Boston-London. (1993). V. 233. P. 303.
- [7] Nazarov A.A., Romanov A.E., Valiev R.Z. Acta Met. 41, 4, 1033 (1993).
- [8] Валиев Р.З., Корзников А.В., Мулюков Р.Р. ФММ. 4, 70 (1992).
- [9] Мусалимов Р.Ш., Валиев Р.З. ФММ. 9, 96 (1992).
- [10] Islamgaliev R.K., Chmelik F., Gibadullin I.F., Biegel W., Valiev R.Z. Nanostructured Mater. 4, 4, 387 (1994).
- [11] Валиев Р.З., Кайбышев О.А., Кузнецов Р.И., Мусалимов Р.З., Пенев Н.К. ДАН СССР. 301, 4, 864 (1988).
- [12] Смирнова Н.А., Левит В.И., Пилюгин В.П., Кузнецов Р.И., Давыдова Л.С., Сазонова В.А. ФММ. 62, 3, 566 (1986).
- [13] Хирш П., Хови А., Николсон Р., Пэшли Д., Уэлан М. Электронная микроскопия тонких кристаллов. М. (1968). 574 с.
- [14] Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М. (1973). 584 с.
- [15] Swanson, Tatge. Natl. Bur. Stand. (US), 1951, Circ. 539, 1, 18.
- [16] Marks L.D. Surf. Sci. 150, 302 (1985).